

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-191417

(43)Date of publication of application : 13.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/38

H01M 10/40

(21)Application number : 10-147260

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1998

(72)Inventor : MURATA TOSHIHIDE
MIFUJI YASUHIKO
ITO SHUJI
TOYOGUCHI YOSHINORI
SATO TOSHITADA

(30)Priority

Priority number : 09149121
09289426

Priority date : 06.06.1997
22.10.1997

Priority country : JP
JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent characteristic degradation from being generated afterwards, even when temperature becomes temporarily high by including material producing water or carbon dioxide through temperature rise inside a battery.

SOLUTION: Interface reaction between electrode active material and an electrolyte caused by temperature rise at the time of charging is impeded by water produced from contained material, so as to suppress degradation of active material. Carbon dioxide produced in temperature rise hinders contact between the active material and electrolyte for suppressing the progress of reaction at an interface. It is preferable that material producing water be one or more kinds of a hydroxide of Zn or the like, a hydroxide oxide of Fe or the like, or a compound containing boric acid or crystal water, contained at a specified ratio in a positive electrode, a negative electrode or the electrolyte so as to produce water at 60-300°C, and it is preferable that material producing carbon dioxide at the time of temperature rise be a carbonate of Rb or the like, or a hydrogen carbonate salt of Na or the like contained at a specified ratio in the positive electrode, the negative electrode, a nonaqueous electrolyte or a separator to produce carbon dioxide at 80-300°C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-191417

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.*	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M	4/62 Z
	4/02		4/02 B
	10/38		10/38
	10/40		10/40 Z
			A
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 20 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-147260	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 5月28日	(72) 発明者	村田 年秀 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-149121	(72) 発明者	美藤 靖彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平 9 (1997) 6月6日	(72) 発明者	伊藤 修二 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 石井 和郎
(31) 優先権主張番号	特願平9-289426		
(32) 優先日	平 9 (1997) 10月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

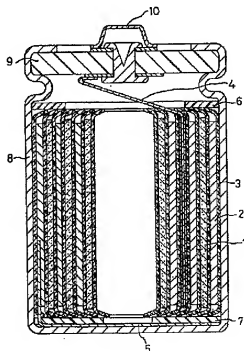
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電池が一時的に高温に曝された場合にも、その後の特性変化の少ない非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 充電可能な正極と負極、および非水電解質を具備する非水電解質二次電池において、電池内部、正極や負極、または非水電解質中に、温度上昇により水または炭酸ガスを生成する物質を含んでいる。水を生成する物質としては、水酸化物、結晶水を有する化合物などが用いられる。炭酸ガスを生成する物質としては、炭酸塩、炭酸水素塩などが用いられる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な正極、充放電可能な負極、および非水電解質を具備し、電池の内部に、温度上昇により水または炭酸ガスを生成する物質を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 温度上昇により水を生成する物質が正極または負極に含まれ、その含有割合が、当該電極の活物質100重量部当たり0.5〜2.0重量部である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 温度上昇により水を生成する物質が非水電解質に含まれ、その含有割合が、非水電解質100重量部当たり0.5〜3.0重量部である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 温度上昇により水を生成する物質の、水を生成する温度が60℃〜300℃である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 温度上昇により水を生成する物質が水酸化物である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 前記水酸化物が、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化カドミウム、水酸化クロム、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、水酸化マンガニン、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化水酸化鉄、および酸化水酸化ニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】 温度上昇により水を生成する物質がホウ酸である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】 温度上昇により水を生成する物質が結晶水を有する化合物である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項9】 前記結晶水を有する化合物が、酸化アルミニウム水和物、硝酸バリウム水和物、硫酸カルシウム水和物、リン酸コバルト水和物、酸化アンチモン水和物、酸化スズ水和物、酸化チタン水和物、酸化ビスマス水和物、および酸化タングステン水和物からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載の非水電解質二次電池。

【請求項10】 温度上昇により水を生成する物質の、水を生成する温度が60℃〜150℃である請求項4に記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】 温度上昇により炭酸ガスを生成する物質が正極または負極に含まれ、その含有割合が、当該電極の活物質100重量部当たり0.5〜2.5重量部である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項12】 温度上昇により炭酸ガスを生成する物質が非水電解質またはセパレータに含まれ、その含有割合が、非水電解質100重量部当たり0.5〜3.0重量部である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項13】 前記炭酸ガスを生成する物質の、炭酸ガスを生成する温度が80℃〜300℃である請求項1

2

に記載の非水電解質二次電池。

【請求項14】 温度上昇により炭酸ガスを生成する物質が、炭酸塩および炭酸水素塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項15】 炭酸塩または炭酸水素塩が、炭酸リビジウム、炭酸バリウム、炭酸コバルト、炭酸鉄、炭酸ニッケル、炭酸亜鉛、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リビジウム、および炭酸水素セシウムからなる群より選ばれる請求項14に記載の非水電解質二次電池。

【請求項16】 前記炭酸ガスを生成する物質の、炭酸ガスを生成する温度が80℃〜150℃である請求項13に記載の非水電解質二次電池。

【請求項17】 充放電可能な正極、充放電可能な負極、および非水電解質を具備し、正極、負極、または非水電解質が、アルミニウム化合物、ニッケル化合物、およびコバルト化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項18】 前記化合物が正極または負極に含まれ、かつ酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、塩化アルミニウム、酸化ニッケル、硫酸ニッケル、リン酸ニッケル、炭酸ニッケル酸化コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルト、炭酸コバルト、およびシュウ酸コバルトからなる群より選ばれる請求項17に記載の非水電解質二次電池。

【請求項19】 前記化合物の正極または負極に含まれる割合が、当該電極の活物質100重量部当たり0.5〜2.0重量部である請求項18に記載の非水電解質二次電池。

【請求項20】 前記化合物が非水電解質中に含まれ、かつ酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、酸化ニッケル、硫酸ニッケル、リン酸ニッケル、炭酸ニッケル、過塩素酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルト、炭酸コバルト、シュウ酸コバルト、酢酸コバルト、および過塩素酸コバルトからなる群より選ばれる請求項17に記載の非水電解質二次電池。

【請求項21】 前記化合物に記載の非水電解質中に含まれる割合が、前記電解質100重量部当たり0.5〜3.0重量部である請求項20に記載の非水電解質二次電池。

【請求項22】 充放電可能な正極、充放電可能な負極、非水電解質及びセパレータを具備する非水電解質二次電池の製造方法において、正極および負極の少なくとも一方の表面に、温度上昇時に炭酸ガスを生じる化合物を溶解もしくは分散した液を塗布または噴霧することにより前記化合物を付着させる工程を有することを特徴と

50

3

する非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池性能を低下させず、高温保存特性を高めた高エネルギー密度の非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムやナトリウムなどのアルカリ金属を負極とする非水電解質二次電池は、起電力が高く、従来のニッケル・カドミウム蓄電池や鉛蓄電池に比べ高エネルギー密度が期待できるため、盛んに研究がなされている。とくに、Liを負極とする非水電解質二次電池については、すでに情報・通信機器やA/V機器等の小型民生用コードレス機器の電源用として実用化されており、量産が始まっている。現在実用化している非水電解質二次電池では、負極に炭素材料、正極に LiCoO_2 が用いられている。そして、より低コスト、高エネルギー密度を目指して、正極材料、負極材料共に盛んに研究されている。材料開発が進み、低コストで高性能の材料が開発されることにより、非水電解質二次電池の用途は、現在の小型ポータブル機器だけでなく広範囲に広がっていきと考えられる。その一例として電気自動車への応用などがあげられる。現在市販されている非水電解質二次電池の使用温度範囲は -20°C 〜 60°C である。そして、通常の用途では、使用される温度は室温付近であるため、温度に対してはそれほど大きな問題はない。しかし、今後用途が広がることにより、過酷な条件下での使用が求められる可能性がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】現在使用されている非水電解質二次電池であるリチウム二次電池は、放電時に、内部で発熱が生じる。小型電池では発熱量は小さく、電池表面からの放熱も良いので、大きな問題ではない。しかし、電気自動車用などの大型の電池では、大きな電流を取り出した場合、発熱に放熱が追いつかず、電池内部が一時的に高温になる可能性がある。また、発熱を伴う機器への使用を考えた場合には、電池が高温に曝されることが考えられる。リチウム二次電池は、充電状態で高温に曝されると、充電状態の活物質と非水電解質等が関係すると考えられる反応により、その後の特性が大きく劣化する。このように高温により劣化した電池は、回復せず、電池は使用不能となる。

【0004】従って、非水電解質二次電池を高温に曝される可能性のある用途に使用するためには、この熱による特性劣化を抑える必要がある。本発明は、電池が一時的に高温に曝された場合にも、その後の特性劣化を起こさない非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質二次

4

電池は、電池内部、すなわち正極、負極、非水電解質などの発電要素中、電池内の空隙部、その他の電池内部に配される部材中に、温度上昇により水または炭酸ガスを生成する物質を含むことを特徴とする。ここで、水を生成する物質とは、化学反応により水を生成する化合物をはじめ、化合物として水を含有する物質、吸着により水を含有する物質、カプセルや袋状の構造体の内部に水を含有ものなど、結果的に水を生じることであらばよい。炭酸ガスを生成する物質としては、炭酸塩または炭酸水素塩を使用することができる。本発明は、また充電可能な正極、充電可能な負極、および非水電解質を具備し、正極、負極、または非水電解質が、アルミニウム化合物、ニッケル化合物、およびコバルト化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含む非水電解質二次電池を提供する。本発明によれば、電池が一時的に高温に曝された場合にも、その後の特性劣化の少ない非水電解質二次電池を得ることができる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、上記のように、電池内に、温度上昇により水または炭酸ガスを生成する物質を含ませるものである。充電状態の電池の温度が上昇すると、充電状態の電極物質と電解液とがその界面で反応し、活物質が劣化する。その後の電池の容量が低下する。この反応は、発熱が伴うため、反応が生じ始めるとその部分の温度が上昇し、反応がさらに起こりやすくなって連鎖的に反応が進行する。電池内部に、温度上昇により水を生成する物質を含んでいると、前記の反応、すなわち活物質が劣化する反応、が生じた部分付近でわずかな水が生じ、この水が前記反応を阻害する。これによって、活物質の劣化する反応が連鎖的に進行するのを抑える。こうして温度上昇により水を生成する物質を電池内部に含ませることにより、電池の温度が一時的に上昇した後の電池の特性劣化を抑制することができる。

【0007】温度上昇により不活性な気体である炭酸ガスを生成する物質を電池内に含む場合は、温度上昇により充電状態の活物質と電解液が反応し始める。その反応により生じる温度上昇により、その付近に存在する炭酸ガスを生成する物質から炭酸ガスが生成する。この炭酸ガスが活物質と電解液の接触を妨げるため、それ以上の反応が起こりにくくなり、電池の特性劣化を抑制することができる。水を生成する物質の、水を生成する温度は、 80°C 以上が良い。 60°C 未満の低温で水を生成する物質は、電極作製時の乾燥工程で水が生成してしまいい、実際に電池が加熱されたときには水を生成しないので適さない。また、電池作製時の乾燥工程の温度を低くしても、通常の使用温度範囲で水の生成反応が起こるので、電池の特性にかえって悪影響を与えるおそれがあり好ましくない。また、 300°C を超える場合は、効果が現れる前に電池の劣化が起ってしまう。十分な効果は得られない。水を生成する物質の、水を生成する温度の

50

5

上限は、250℃以下、特に150℃以下が好ましい。
【0008】温度上昇により水を生成する物質としては、水酸化物、水酸化物と同様化合物中にOHを含む水酸、および結晶水を有する化合物が適している。水酸化物としては、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化カドミウム、水酸化クロム、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、水酸化マンガン、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化水酸化鉄、および酸化水酸化ニッケルが好適に用いられる。また、結晶水を有する化合物としては、酸化アルミニウム水和物、硝酸バリウム水和物、硫酸カルシウム水和物、リン酸コバルト水和物、酸化アンチモン水和物、酸化スズ水和物、酸化チタン水和物、酸化ビスマス水和物、および酸化タングステン水和物が好適に用いられる。温度上昇により水を生成する物質が正極または負極に含まれる場合、その含有割合は、当該電極の活物質100重量部当たり0.5〜20重量部が好ましい。また、温度上昇により水を生成する物質が非水電解質に含まれる場合、その含有割合は、非水電解質100重量部当たり0.5〜30重量部が好ましい。

【0009】炭酸ガスを生成する物質、炭酸ガスを生成する温度は、80℃以上が好ましい。80℃未満では、温度が低すぎるため通常の使用条件で炭酸ガスが発生するおそれがあるため好ましくない。300℃を越える場合は、効果が現れる前に電池の劣化が起これてしまい、十分な効果は得られない。炭酸ガスを生成する物質、炭酸ガスを生成する温度の上限は、250℃以下、特に150℃以下が好ましい。温度上昇により炭酸ガスを生成する物質としては、炭酸塩や炭酸水素塩がある。なかでも炭酸ルビジウム、炭酸バリウム、炭酸コバルト、炭酸鉄、炭酸ニッケル、炭酸亜鉛、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、および炭酸水素セシウムなどが適している。温度上昇により炭酸ガスを生成する物質が正極または負極に含まれる場合、その含有割合は、当該電極の活物質100重量部当たり0.5〜25重量部が好ましい。温度上昇により炭酸ガスを生成する物質が非水電解質またはセパレータに含まれる場合、その含有割合は、非水電解質100重量部当たり0.5〜30重量部が好ましい。

【0010】また、本発明者らは、水や炭酸ガスを生成するものではないが、アルミニウム、ニッケル、またはコバルトの化合物は、充電状態の活物質と電解液の反応を抑制する効果を有することを見いだした。アルミニウムの化合物としては、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、および塩化アルミニウムが好ましい。ニッケルの化合物としては、酸化ニッケル、硫酸ニッケル、リン酸ニッケル、および炭酸ニッケルが好ましい。さらに、コバルト化合物としては、酸化コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルト、炭酸コバルト、およびシュウ酸コバルトが好ましい。上記のアルミニウ

6

ム化合物、ニッケル化合物、およびコバルト化合物は、正極または負極に添加するのに適している。前記化合物が正極または負極に含まれる場合、その含有割合は、当該電極の活物質100重量部当たり0.5〜20重量部が好ましい。電解質に添加する場合は、上記の化合物の他に、酢酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、過塩素酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、および過塩素酸コバルトが用いられる。前記化合物が非水電解質中に含まれる場合、その含有割合は、非水電解質100重量部当たり0.5〜30重量部が好ましい。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。本発明は、これら実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0012】《実施例1》本実施例では、温度上昇により水を生成する物質として水酸化物および水酸を用い、これを正極剤中に加えた例を説明する。評価は図1に示す円筒型電池を用いて行った。電池の作製方法を以下に示す。正極活物質には、 LiNO_3 と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とを所定のモル比で混合し、酸素雰囲気中850℃で加熱することにより合成した LiNiO_2 を用いた。この活物質は、4.5μm以下に分級した。上記の正極活物質100gに、導電剤の炭素粉末を10g、結着剤のポリ4フッ化エチレン8g、および石油系溶剤を加えて、ペースト状にし、さらに表1に示す化合物を5g加えて混合した。得られたペーストをチタンの芯材に塗布し、95℃で乾燥し、圧延した後、所定の大きさに切り出して正極板とした。電極中の正極活物質の重量は3gとした。また、水酸化物等を加えないで同様に作製した正極板を比較例とした。

【0013】負極活物質には、1g当たり300mAhの放電容量を有する炭素材料を用いた。この炭素粉末100gにスチレンブタジエンゴムを結着剤として混合し、さらに石油系溶剤を加え、十分攪拌し、ペースト状の混合物を得た。炭素粉末と結着剤の混合比は固形分の重量比で100:5とした。このペーストを銅の芯材に塗布し、95℃で乾燥した後、圧延し、切断して負極板とした。電極中の炭素の重量は2gとした。非水電解質には、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等比体積混合溶液を用いた。セパレータには、微孔性のポリプロピレンフィルムを用いた。電池の組み立ては次のように行った。スポット溶接にて取り付けた、それぞれ芯材と同材質の正極リード4および負極リードを有する正極板1および負極板2を、間に両極板より幅の広い帯状の多孔性ポリプロピレン製セパレータ3を介在させて、全体を溝巻状に捲回して電極群を構成した。次に、電極群の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板6、7を配して電槽8に挿入し、電槽8の上部に段部を形成させた後、非水電

50

解液を注入した。電解液の注入量は2.6 mlとした。電槽の開閉部は、正極端子10を有する封口板9で密閉して電池とした。

【0014】上記のようにして組み立てた電池について高温耐久試験を行った。すなわち、20℃において0.5 mAの定電流で4.2ボルトまで充電し、次いで3ボルトまで放電する充放電を10サイクル繰り返し、11サイクル目の充電終了後、150℃中に2分間保持した。その後20℃に戻し、同じ条件で放電した。ここで、容量維持率を次のように定義した。

容量維持率 = $100 \times (\text{11サイクル目の放電電流量} / *$

* 10サイクル目の放電電流量)

また、上記の11サイクル目の放電終了後に充電を行い、その後の放電容量を評価した。ここで、容量回復率を次のように定義した。

容量回復率 = $100 \times (\text{12サイクル目の放電電流量} / \text{10サイクル目の放電電流量})$

表1に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。

【0015】

【表1】

	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
Zn(OH) ₂	90	97
Al(OH) ₃	92	98
Cd(OH) ₂	90	96
Cr(OH) ₂	91	98
Co(OH) ₂	92	98
Ni(OH) ₂	91	98
Mn(OH) ₂	90	97
Ca(OH) ₂	91	97
Mg(OH) ₂	92	97
Zr(OH) ₄	92	98
FeOOH	91	98
NiOOH	92	98
H ₃ BO ₃	90	96
無添加	56.0	45.4

【0016】正極合剤中に水酸化物またはホウ酸を添加しない比較例の電池では、試験後大きな容量低下がみられ、容量維持率は低い値となった。しかも、その後充放電しても容量は低下したままで、容量回復率も低かった。それに対して、正極に水酸化物を添加した本実施例の電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値を有していた。このことから、正極合剤中への、温度上昇により水を生成する化合物、特に化合物中にOHを持つ水酸化物等の添加は、電池が高温に曝されることによる容量低下を抑制する効果があることがわかった。この効果は、水が生じる反応により、充電状態の活物質と電解質等が関与すると考えられる劣化反応が抑制されることによると考えられる。

【0017】《実施例2》本実施例では、負極合剤中に、温度上昇により水を生成する物質として水酸化物またはホウ酸を添加した例について示す。電池の作製方法を以下に示す。正極活物質には、実施例1と同じく45 μm以下に分級したLiNiO₂を用いた。この正極活物

質100gに、炭素粉末を10g、ポリ4フッ化エチレン8g、および石油系溶剤を加え、ペースト状にした。得られたペーストをチタンの芯材に塗布し、95℃で乾燥し、圧延したものを所定の大きさに切り出して正極板とした。電極中の正極活物質の重量は3gとした。負極には、実施例1と同じ炭素材料を用いた。この炭素粉末100gに、スチレンブタジエンゴムを混合し、さらに石油系溶剤を加えて、十分攪拌し、ペースト状の混合物を得た。この混合物に、表2に示す化合物を5g加え混合した。炭素粉末と結着剤の混合比は固形分の重量比で100:5とした。このペーストを銅の芯材に塗布し、95℃で乾燥し、圧延、切断して負極板とした。電極中の炭素の重量は2gとした。上記の正・負極以外は実施例1と同様にして電池を組み立て、高温耐久試験を行った。表2に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。

【0018】

【表2】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	91	98
$\text{Al}(\text{OH})_3$	92	98
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	91	98
$\text{Cr}(\text{OH})_2$	91	98
$\text{Co}(\text{OH})_2$	92	98
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	92	98
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	91	97
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	90	97
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	91	97
$\text{Zr}(\text{OH})_4$	92	98
FeOOH	91	98
NiOOH	92	98
H_3BO_3	92	98

【0018】負極に水酸化物等を添加した本実施例の電池では、容量維持率、容量回復率共に高い値が得られた。このことから、負極中への温度上昇により水を生成する化合物、特に化合物中にOHを持つ水酸化物等の添加は、電池が高温に曝されることによる容量低下を抑制する効果があることがわかった。この効果は、水が生じる反応により、充電状態の活物質と電解質等が関与すると考えられる劣化反応が抑制されることによると考えられる。

【0020】《実施例3》本実施例では、正極合剤中 30 【0021】に、温度上昇により水を生成する物質として結晶水を有*

*する化合物を添加した例について示す。水酸化物の代わりに、表3に示す結晶水を有する化合物を用いて正極を作製した他は、実施例1と同様にして電池を組み立てた。表3に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。本実施例の電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値を有している。この効果は、水が生じる反応により、充電状態の活物質と電解質等が関与すると考えられる劣化反応が抑制されることによると考えられる。

【表3】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	92	98
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	91	97
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	96
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	90	97
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92	98
$\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	91	98
$\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91	97
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91	98
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	98

【0022】《実施例4》本実施例では、負極合剤中に、結晶水を有する化合物を添加した例について示す。水酸化物の代わりに表4に示す結晶水を有する化合物を用いて負極を作製した他は、実施例2と同様にして電池を組み立てた。表4に、各電池の高温耐久試験後の容量

維持率、および容量回復率を示す。本実施例の電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値を有している。

【0023】

【表4】

	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	92	98
$Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O$	91	97
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	90	97
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	92	98
$Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$	91	98
$SnO \cdot H_2O$	91	98
$TiO_2 \cdot 2H_2O$	92	97
$Bi_2O_4 \cdot 2H_2O$	91	98
$WO_3 \cdot H_2O$	91	98

【0024】《実施例5》本実施例では、電解質中に、温度上昇により水を生成する物質を添加した例について示す。温度上昇により水を生成する化合物としては水酸化物を用いた。電解質には、1モル/1の過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等比体積混合溶液を用いた。この電解質に、表5に示す水酸化物を電解質100重量部当たり3重量部の割合

* 合で加えたものを用いた。この場合、加える化合物は、電解質に溶解する必要はない。正極および負極は、比較例と同じものをそれぞれ用いて電池を組み立て、実施例1と同様の条件で評価した。表5に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。

【0025】

【表5】

	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
$Zn(OH)_2$	90	97
$Al(OH)_3$	92	98
$Cd(OH)_2$	91	98
$Cr(OH)_2$	92	98
$Co(OH)_2$	92	98
$Ni(OH)_2$	92	98
$Mn(OH)_2$	91	97
$Ca(OH)_2$	90	96
$Mg(OH)_2$	91	97
$Zr(OH)_4$	91	98
$FeOOH$	91	98
$NiOOH$	92	98

【0026】本実施例の電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値を有する。このことから、温度上昇により水を生成する物質が電解質に添加された場合でも、電極に添加された場合と同様の効果が得られることがわかる。同様にして、温度上昇により水を生成する化合物と

して結晶水を含む化合物を用いた場合の結果を表6に示す。結晶水を含む化合物の電解質への添加により、容量維持率、および容量回復率共に高い値が得られた。

【0027】

【表6】

	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	92	98
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	97
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90	96
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	92	98
$\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91	98
$\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	91	98
$\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91	98
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	91	97
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	91	97

【0028】《実施例6》本実施例では、温度上昇により水を生成する物質の添加割合について検討した。まず、正極について説明する。加熱により水を生成する物質として水酸化コバルトを用い、正極活物質に加える割合を変えて、実施例1と同様の電池を製作した。水酸化コバルトの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図2に示す。添加割合が活物質100重量部当たり20重量部を越え、電池の初期容量は急激に減少した。これは、電極中の活物質量が減少することに加えて、活物質間の導電性が阻害されるためと考えられる。一方、加熱後の容量維持率は、添加割合が活物質100重量部当たり0.5重量部以上で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は活物質100重量部当たり0.5～20重量部が適していることがわかる。ここでは水酸化コバルトを用いたが、他の水酸化物やホウ酸、結晶水を有する化合物を用いた場合でも同様の結果が得られた。

【0029】次に、温度上昇により水を生成する物質の負極への添加割合について検討した。加熱により水を生成する物質としては水酸化ニッケルを用い、添加割合を変えて実施例2と同様の電池を製作した。水酸化ニッケルの負極活物質に対する添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図3に示す。添加割合が活物質100重量部当たり20重量部を越えると、電池の初期容量は急激に減少した。これは、電極中の活物質量が減少することに加えて、活物質間の導電性が阻害されるためと考えられる。一方、加熱後の容量維持率は、添加割合が活物質100重量部当たり0.5重量部以上で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は活物質100重量部当たり0.5～20重量部が適していることがわかる。ここでは水酸化コバルトを用いたが、他の水酸

化物やホウ酸、結晶水を有する化合物を用いた場合でも同様の結果が得られた。

【0030】次に、温度上昇により水を生成する物質の電解質への添加割合について検討した。加熱により水を生成する物質としては酸化アルミニウム水合物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を用い、添加割合を変えて実施例5と同様の電池を製作した。電解質に対する添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図4に示す。酸化アルミニウム水合物の添加割合が電解質100重量部当たり30重量部を越え、電池の初期容量は急激に減少した。これは、添加物により電解質のイオン伝導性が低下したり電極の反応が阻害されたりすることによって考えられる。一方、加熱後の容量維持率は、添加割合が活物質100重量部当たり0.5重量部以上で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は電解質100重量部当たり0.5～30重量部が適していることがわかる。ここでは $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いたが、他の水酸化物やホウ酸、結晶水を有する化合物を用いた場合でも同様の結果が得られた。

【0031】《実施例7》ここでは、正極合剤、負極合剤、および電解質以外の電池内の部位に、温度上昇により水を生成する物質を配した場合について検討した。正極、負極、および電解質については、実施例1で述べた比較例と同様とした。そして、正・負極とセパレータを満卷き状に捲回して構成した電極群の中心部の空間部分、電極群と電槽の間、および電極群の上部で封口板との間に、水酸化ニッケルを0.5g加えた電池を製作した。なにも加えず通常通り製作したものを比較例とした。実施例1と同様の評価を行った結果を表7に示す。

【0032】

【表7】

15	16
Ni(OH) ₂ の位置	容量回復率 (%)
電極群の中心空間部分	91 96
電極群と電池ケースの間	91 97
電極群の上部 (封口板下の空間)	92 98

【0033】表7に示されるように、電極合剤や電解質中以外の電池内部に、温度上昇により水を生成する物質を含ませることにより、容量維持率、容量回復率共に高い値が得られた。温度上昇により水を生成する物質が電極合剤や電解質中以外でも電池内部にあれば、電池が一時的に高温になった場合の特性劣化を抑えられることがわかった。この効果は、水が生じることにより、充電状態の活物質と電解質等が関与すると考えられる劣化反応が抑制されることによると考えられる。ここでは、温度上昇により水を生成する化合物として水酸化ニッケルを用いたが、これ以外にも、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化カドミウム、水酸化クロム、水酸化コバルト、水酸化ニッケル、水酸化マンガン、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化水酸化鉄等の水酸化物やホウ酸といった化合物中にOHを含む化合物、酸化アルミニウム水和物、硝酸バリウム水和物、硫酸カルシウム水和物、リン酸コバルト水和物、酸化アンチモン水和物、酸化スズ水和物、酸化チタン水和物、酸化ビスマス水和物、酸化タングステン水和物等の結晶水を有する化合物など種々の化合物で同様の試験を行い、同様の結果が得られた。

【0034】実施例1～7では、電池内部に、温度上昇により水を生成する化合物を含むことで、電池が一時的に高温に曝されたときの特性劣化を抑えることができる*

*ことを明らかにした。上述のように、この効果は水が生じることにより、高温での電池の劣化反応が抑えられることによる。このことから、これまでに示した水酸化物や結晶水を有する化合物以外でも、温度上昇により結果的に水を生じる物質であればよく、たとえば、吸着している水を放出する物質や、水を含んだカプセル状やバック状の構造などでも同様の効果が得られることは言うまでもない。また、水を生成する温度としては80℃以上が良い。80℃未満の低温で水を生成する物質では、電極作製時の乾燥で水が生成してしまい、実際に電池が加熱されたときには反応できないことから適さない。仮に、乾燥温度を低くしても通常の使用温度範囲で水の生成反応が起こるので、電池の特性にかえって悪影響を与えるおそれがあり好ましくない。

【0035】《実施例8》本実施例では、正極合剤中に、温度上昇時に炭酸ガスを生成する物質を添加した例について示す。温度上昇時に炭酸ガスを生成する物質として、炭酸塩、および炭酸水素塩を用いた。水酸化物の代わりに表8に示す化合物を用いた他は実施例1と同様にして電池を組み立てた。表8に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。

【0036】

【表8】

	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)
Rb ₂ CO ₃	91	96
BaCO ₃	91	97
CoCO ₃	92	96
FeCO ₃	92	97
NiCO ₃	93	97
ZnCO ₃	92	96
NaHCO ₃	92	96
KHCO ₃	91	96
RbHCO ₃	91	95
CsHCO ₃	91	95

【0037】正極に炭酸塩または炭酸水素塩を添加した本実施例の電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値が得られた。このことから、正極合剤中への炭酸塩や炭酸水素塩の添加は、電池が高温に曝されることによる容量低下を抑制する効果があることがわかった。この効果は、充電状態の活物質と電解質等が関与すると考えられる酸化反応がこれらの物質により抑制されることによると考えられる。

【0038】《実施例9》本実施例では、負極合剤中 *

＊に、温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物を添加した例について示す。温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物としては、炭酸塩、および炭酸水素塩を用いた。水酸化物の代わりに表9に示す化合物を用いた他は実施例2同様にして電池を組み立てた。表9に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。

【0039】

【表9】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
Rb ₂ CO ₃	92	96
BaCO ₃	92	96
CoCO ₃	92	97
FeCO ₃	92	96
NiCO ₃	93	97
ZnCO ₃	91	95
Li ₂ CO ₃	90	95
NaHCO ₃	92	97
KHCO ₃	92	97
RbHCO ₃	91	95
CsHCO ₃	91	96

【0040】負極に炭酸塩または炭酸水素塩を添加した本実施例の電池は、実施例8の電池と同様に容量維持率、容量回復率共に高い値が得られた。

【0041】《実施例10》本実施例では、金属リチウム負極に、温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物を添加した例について示す。温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物としては、炭酸リチウムを除く炭酸塩、炭酸水素塩を用いた。金属リチウム負極は、厚さ600μmのリチウム箔を切断し、リード端子を取り付けたものを用いた。表10に示す炭酸塩、または炭酸水素塩を石油系溶剤に分散し、これを前記負極の表面に吹き付け、溶剤

を蒸発乾燥させた。この操作の前後の重量差から、負極に付着した炭酸塩または炭酸水素塩の重量を求め、その割合を金属リチウム100重量部に対して約10重量部となるようにした。負極以外は実施例2と同様の電池を組み立てた。電池の評価方法は、11サイクル目の充電終了後の加熱温度を100℃とする他は実施例1と同様とした。表10に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。

【0042】

【表10】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
Rb ₂ CO ₃	89	94
BaCO ₃	90	95
CoCO ₃	91	93
FeCO ₃	89	92
NiCO ₃	90	93
ZnCO ₃	91	92
NaHCO ₃	89	90
KHCO ₃	88	91
RbHCO ₃	89	93
CsHCO ₃	87	90

【0043】本実施例の電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値が得られた。このことから、負極が金属リチウムの場合でも、炭酸塩や炭酸水素塩の添加は、電池が高温に曝されることによる容量低下を抑制する効果があることがわかった。

【0044】《実施例11》本実施例では、非水電解質中に、温度上昇により炭酸ガスを生成する化合物を添加した例について示す。温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物としては、炭酸塩、炭酸水素塩を用いた。電解質*

*への添加物として表11に示す化合物を用いた他は、実施例5と同様にして電池を組み立て、実施例1と同様の条件で評価した。表11に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。本実施例による電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値を有している。

【0045】

【表11】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
Rb ₂ CO ₃	93	95
BaCO ₃	93	95
CoCO ₃	92	96
FeCO ₃	93	95
NiCO ₃	95	97
ZnCO ₃	93	95
Li ₂ CO ₃	91	92
NaHCO ₃	93	95
KHCO ₃	94	97
RbHCO ₃	93	94
CsHCO ₃	92	93

【0046】《実施例12》本実施例では、セパレータに、温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物を添加した例について示す。温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物として、炭酸塩、および炭酸水素塩を用いた。表12に示す化合物をジメトキシエタンに分散させ、これを微孔性のポリプロピレンフィルムからなるセパレータに塗布し、乾燥させることにより、前記化合物をセパレータ表面に付着させた。このセパレータを用いた他は、実施

例1で述べた比較例と同様にして電池を組み立てた。表12に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。本実施例による電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値を有している。温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物をセパレータに添加した例でも、電極に添加した例と同様の効果を得られることがわかる。

【0047】

【表12】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
Rb_2CO_3	91	93
BaCO_3	92	94
CoCO_3	92	94
FeCO_3	91	94
NiCO_3	92	95
ZnCO_3	90	94
Li_2CO_3	89	92
NaHCO_3	91	95
KHCO_3	92	96
RbHCO_3	90	94
CsHCO_3	89	94

【0048】《実施例13》本実施例では、温度上昇により炭酸ガスを生成する物質の添加割合について検討した。加熱により炭酸ガスを生成する物質として炭酸コバルトを用い、正極活物質に加える割合を変えて、実施例1と同様の電池を作製した。炭酸コバルトの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図5に示す。添加割合が活物質100重量部当たり25重量部を越えると初期容量が急激に減少した。これは、電極中の活物質量が減少することに加えて、活物質間の導電性が阻害されるためと考えられる。一方、加熱後の容量維持率は、活物質100重量部当たり0.5重量部以上の添加割合で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は、活物質100重量部当たり0.5～2.5重量部が適していることがわかる。ここでは、炭酸コバルトを用いたが、実施例8で用いた他の炭酸塩や炭酸水素塩を用いた場合でも同様の結果が得られる。

【0049】次に、温度上昇により炭酸ガスを生成する物質の負極への添加割合について検討した。加熱により水を生成する物質としては炭酸水素ナトリウムを用い、添加割合を変えて実施例2と同様の電池を作製した。炭酸水素ナトリウムの負極活物質に対する添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図6に示す。添加割合が活物質100重量部当たり25重量部を越えると、電池の初期容量は急激に減少した。これは、電極中の活物質量が減少することに加えて、活物質間の導電性が阻害されるためと考えられる。一方、加熱後の容量維持率は、添加割合が活物質100重量部当たり0.5重量部以上で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は活物質100重量部当たり0.5～2.5重量部が適していることがわかる。ここでは炭酸水素ナトリウム

を用いたが、実施例9で用いた他の炭酸塩や炭酸水素塩を用いた場合でも同様の結果が得られる。

【0050】次に、温度上昇により水を生成する物質の電解質への添加割合について検討した。加熱により水を生成する物質としては炭酸亜鉛を用い、添加割合を変えて実施例5と同様の電池を作製した。電解質に対する添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図7に示す。炭酸亜鉛の添加割合が電解質100重量部当たり30重量部を越えると、電池の初期容量は急激に減少した。これは、添加物により電解質のイオン伝導性が低下したり電極の反応が阻害されたりすることによると考えられる。一方、加熱後の容量維持率は、添加割合が活物質100重量部当たり0.5重量部以上で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は電解質100重量部当たり0.5～30重量部が適していることがわかる。ここでは炭酸亜鉛を用いたが、実施例11で用いた他の炭酸塩や炭酸水素塩を用いた場合でも同様の結果が得られる。

【0051】《実施例14》本実施例では、正極合剤、負極合剤、および電解質以外の電池内の部位に、温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物を配した例について検討した。正極、負極、および電解質については、実施例1で述べた比較例と同様とした。そして、正・負極とセパレータを溶着状態で捲回して構成した電極群の中心部の空間部分、電極群と電極の間、および電極群の上部で封口板との間に、炭酸バリウムを0.5g加えた電池を作製した。実施例1と同様の条件で評価した結果を表13に示す。

【0052】

【表13】

23		24	
BaCO ₃ 位置	容量維持率 (%)	容量回復率 (%)	
電極群の中心空間部分	89	93	
電極群と電池ケースの間	91	94	
電極群の上部 (封口板下の空間)	85	89	

【0053】表13に示されるように、合剤や電解質中以外の電池内部に、温度上昇により炭酸ガスを生成する物質を配することにより、容量維持率、容量回復率共に高い値が得られた。温度上昇により炭酸ガスを生成する物質が合剤や電解質中以外でも電池内部にあれば、電池が一時的に高温になった場合の特性劣化を抑えられることがわかった。ここでは温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物として炭酸バリウムを用いたが、温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物として先に挙げた化合物でも同様の同様の効果が得られる。

【0054】《実施例15》実施例8、および9では、温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物をそれぞれ正極合剤中、および負極合剤中に混合した例について述べたが、本実施例では正極または負極の表面に付着させた場合について述べる。実施例1で述べた比較例と同様に正極板および負極板を作製した。水または石油系溶剤に、温度上昇時に炭酸ガスを生成する化合物を混合し、これを前記の電極表面に塗布し、媒体の水または石油系溶剤を蒸発乾燥させた。このとき化合物は媒体に溶解し

ても、溶解せずに懸濁状態であってもよい。なお、電極表面に前記の化合物を付着する方法としては、次のような方法もある。すなわち、合剤ペーストの調製に用いたものと同様の石油系溶剤に、前記の炭酸ガスを生成する化合物を混合する。そして、合剤ペーストを芯材に塗布し、乾燥する前に、前記の混合液を、合剤ペーストの塗着部に噴霧し、その後95℃で乾燥し、圧延する方法である。この方法によると、添加する化合物と電極合剤との密着がよく、電池作製中に添加した化合物が脱落することがない。上記の正極を用いる他は比較例と同様に電池を作製し、実施例1と同様に評価した。その結果を表14に示す。また、上記の負極を用いる他は比較例と同様に作製した電池の評価結果を表15に示す。表14及び15から明らかなように、電極表面に前記化合物を添加した例でも、合剤中に混合した場合と同様の結果が得られる。

【0055】

【表14】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
Na_2CO_3	93	96
K_2CO_3	92	96
Rb_2CO_3	92	95
CaCO_3	92	97
MgCO_3	93	97
BaCO_3	91	95
CoCO_3	91	96
FeCO_3	92	96
NiCO_3	92	97
ZnCO_3	91	95
NaHCO_3	92	96
KHCO_3	92	95
RbHCO_3	91	94
CsHCO_3	90	93

【0056】

* * 【表15】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
Na_2CO_3	92	95
K_2CO_3	92	96
Rb_2CO_3	93	96
CaCO_3	93	95
MgCO_3	92	95
BaCO_3	91	95
CoCO_3	92	96
FeCO_3	91	95
NiCO_3	93	97
ZnCO_3	92	96
Li_2CO_3	89	93
NaHCO_3	93	96
KHCO_3	92	95
RbHCO_3	92	96
CsHCO_3	90	94

【0057】《実施例16》本実施例では、正極剤中に、アルミニウム、ニッケル、またはコバルトの化合物を含む例について示す。水酸化物5gの代わりに表16に示す化合物7gを用いた他は実施例1と同様に電池を作製し、実施例1と同様の条件で評価した。各電池

の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を表16に示す。

【0058】

【表16】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
アルミニウム化合物		
Al_2O_3	91	98
$Al_2(SO_4)_3$	91	97
$AlPO_4$	90	97
$AlCl_3$	90	96
ニッケル化合物		
NiO	92	97
$NiSO_4$	93	98
$Ni_3(PO_4)_2$	92	97
$NiCO_3$	91	97
コバルト化合物		
Co_2O_3	92	98
$CoSO_4$	91	98
$Co_3(PO_4)_2$	90	97
$CoCO_3$	90	97
$Co(C_2O_4)$	91	96

【0059】本実施例の電池は、容量維持率、容量回復率共に高い値を有している。このことから、ここに用いた化合物は、電池が高温に曝されることによる容量低下を抑制する効果があることがわかった。この効果は、アルミニウム、ニッケル、またはコバルトの元素の存在により、高温下での充電状態の活物質と電解質等が関与すると考えられる劣化反応が抑制されることによると考えられる。

【0060】《実施例17》本実施例では、負極合剤中に、アルミニウム、ニッケル、またはコバルトの化合物を含む例について示す。水酸化物の代わりに表17に示す化合物を用いた他は実施例2と同様にして電池を製造し、評価した。表17に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。

【0061】

【表17】

	容量維持率(%)	容量回復率(%)
アルミニウム化合物		
Al_2O_3	92	98
$Al_2(SO_4)_3$	92	97
$AlPO_4$	90	97
$AlCl_3$	91	96
ニッケル化合物		
NiO	92	97
$NiSO_4$	98	98
$Ni_3(PO_4)_2$	91	96
$NiCO_3$	91	96
コバルト化合物		
Co_2O_3	94	98
$CoSO_4$	92	98
$Co_3(PO_4)_2$	91	97
$CoCO_3$	90	97
$Co(C_2O_4)$	90	97

【0062】アルミニウム、ニッケル、またはコバルトの化合物を負極に添加した場合にも、電池が高温に曝されることによる容量低下を抑制する効果があることがわかった。

【0063】《実施例18》本実施例では、電解質中に、アルミニウム、ニッケル、またはコバルトの化合物を添加した例について検討した。電解質には、1モル/

電解質に、表18に示す化合物を電解質100重量部当たり2重量部添加えたものを用いた。添加する化合物は電解質に溶解しても溶解しなくても良い。電解質の他は前記の比較例と同様にして電池を作製し、評価した。表18に、各電池の高温耐久試験後の容量維持率、および容量回復率を示す。

【0064】

【表18】

30

1の過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの等比体積混合溶液を用いた。この

容量維持率(%) 容量回復率(%)		
アルミニウム化合物		
Al_2O_3	92	98
$Al_2(SO_4)_3$	92	97
$AlPO_4$	91	97
$AlCl_3$	91	97
$Al(CH_3COO)_3$	92	98
$Al_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$	91	97
ニッケル化合物		
NiO	92	97
$NiSO_4$	93	97
$Ni_3(PO_4)_2$	91	96
$NiCO_3$	91	96
$Ni(ClO_4)_2$	93	98
$Ni(NO_3)_2$	92	97
$Ni(CH_3COO)_2$	92	98
コバルト化合物		
Co_2O_3	92	98
$CoSO_4$	91	98
$Co_3(PO_4)_2$	90	97
$CoCO_3$	90	96
$Co(C_2O_4)_2$	92	98
$Co(CH_3COO)_3$	91	97
$Co(ClO_4)_2$	93	98

【0065】アルミニウム、ニッケル、またはコバルトの化合物を電解質に添加した場合にも、電池が高温に曝されることによる容量低下を抑制する効果があることがわかった。

【0066】《実施例19》本実施例では、アルミニウム、ニッケル、またはコバルトの化合物の添加割合について検討した。正極に添加する化合物には酸化アルミニウムを用いた。酸化アルミニウムの正極活物質に対する添加割合を変えた他は、実施例16と同様にして電池を作製した。酸化アルミニウムの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図8に示す。酸化アルミニウムの添加割合が活物質100重量部当たり20重量部を越えると、電池の初期容量が急激に減少した。これは、電極中の活物質量が減少することに加えて、活物質間の導電性が阻害されるためと考えられる。一方、加熱後の容量維持率は、活物質100重量部当たり0.5重量部以上の添加で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は活物質100重量部当たり0.5〜20重量部が適していることがわかる。ここでは酸化アルミ

ニウムを用いたが、実施例16で用いたその他の化合物を用いた場合でも同様の結果が得られる。

【0067】次に、負極への添加割合について検討した。添加する化合物には硫酸ニッケルを用いた。硫酸ニッケルの負極活物質に対する添加割合を変えた他は実施例17と同様にして電池を作製した。硫酸ニッケルの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図9に示す。硫酸ニッケルの添加割合が活物質100重量部当たり20重量部を越えると電池の初期容量が急激に減少した。これは、電極中の活物質量が減少することに加えて、活物質間の導電性が阻害されるためと考えられる。一方、加熱後の容量維持率は、活物質100重量部当たり0.5重量部以上の添加で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は活物質100重量部当たり0.5〜20重量部が適していることがわかる。ここでは硫酸ニッケルを用いたが、実施例17で用いたその他の化合物を用いた場合でも同様の結果が得られる。

【0068】次に、電解質への添加割合について検討した。添加する化合物には酢酸コバルトを用いた。酢酸コ

バルトの電解質に対する添加割合を変えた他は実施例18と同様に電池を作製した。酢酸コバルトの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を図10に示す。酢酸コバルトの添加割合が電解質100重量部当たり30重量部を越えると初期容量が急激に減少した。一方、加熱後の容量維持率は、電解質100重量部当たり0.5重量部以上の添加で良好な値を示した。これらの結果から、添加割合は電解質100重量部当たり0.5～30重量部が適していることがわかる。ここでは酢酸コバルトを用いたが、実施例18で用いたその他の化合物を用いても同様の結果が得られる。

【0069】以上の実施例では、正極活性物質、負極活性物質および電解質に特定の材料を用いた。しかし、本発明は、これらに限定されるものではなく、この種非水電解質二次電池に用いるものとして知られている材料を用いることができる。例えば、負極活性物質には、黒鉛類縁化合物、アルミニウム、アルミニウム合金等、正極活性物質は、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 など、リチウムを吸蔵・放出することのできる材料を用いても同様の効果が得られる。また、電解質についても、溶媒にエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒を、溶質には六フッ化リン酸リチウム、4フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のリチウム塩を用いることができる。さらに、電池の形態についても円筒*

型に限らず、コイン型、角型の電池においても同様に効果が得られる。

【0070】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電池が一時的に高温に曝された場合にも、その後の特性劣化の少ない非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の非水電解質二次電池の縦断面略図である。

10 【図2】正極への水酸化コバルト添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

【図3】負極への水酸化ニッケル添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

【図4】電解質への酸化アルミニウム水和物の添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

【図5】正極への炭酸コバルトの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

【図6】負極への炭酸水素ナトリウムの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

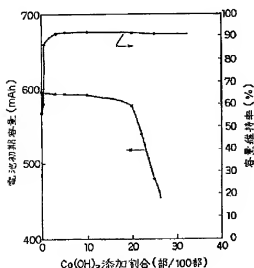
20 【図7】電解質への炭酸亜鉛の添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

【図8】正極への酸化アルミニウムの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

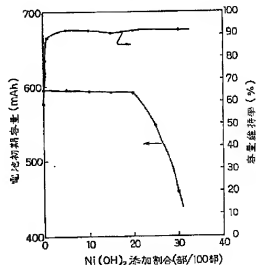
【図9】負極への硫酸ニッケルの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

【図10】電解質への酢酸コバルトの添加割合と電池の初期容量および容量維持率の関係を示す図である。

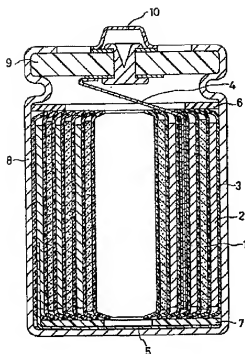
【図2】



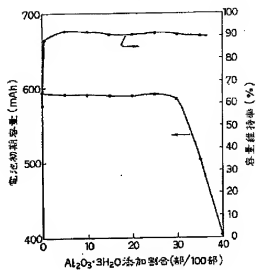
【図3】



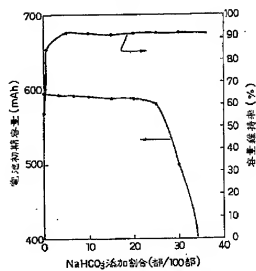
【図1】



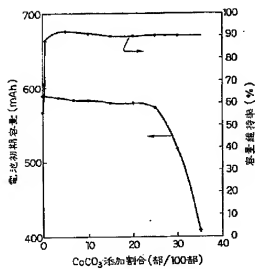
【図4】



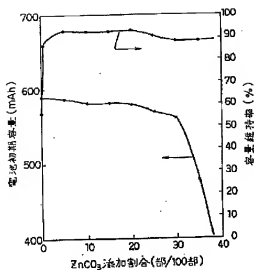
【図6】



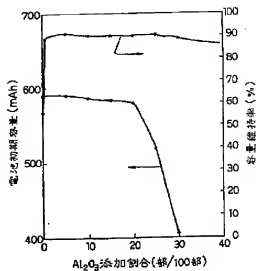
【図5】



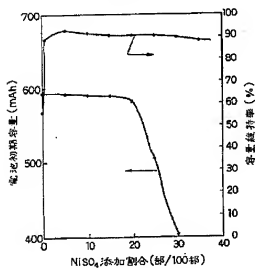
【図7】



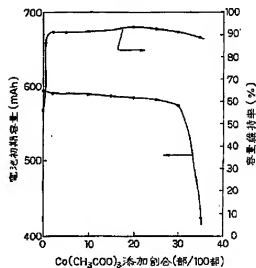
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 佐藤 俊忠
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内